

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-180758

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/04

(21)Application number : 07-336533

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1995

(72)Inventor : FUJIMOTO HIROSHI
TANAKA MITSUTOSHI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary nonaqueous electrolyte lithium ion battery having an excellent charging and discharging cycle characteristic by containing salt in any one of a space on a positive electrode, a space on a negative electrode, lithium salt contained nonaqueous electrolyte and a space inside a battery can.

SOLUTION: A collector is coated with the electrode mix, which contains the active material, and after laminating the obtained sheet-like positive electrode and negative electrode and a band-shaped separator, they are spirally wound, and inserted into a battery can, and the inside of the battery can is filled with the nonaqueous electrolyte, which contains the lithium salt, so as to form a cylindrical nonaqueous secondary battery. At this stage, the salt is contained in either one of the space on the positive electrode sheet, the space on the negative electrode sheet, the nonaqueous electrolyte, or the space inside the battery can. As the salt, the salt of alkaline metal or alkaline earth metal, or the salt of carbonic acid, oxalic acid, nitric acid, acetic acid, phosphoric acid, and boric acid is desirable, and the salt at 0.02-10% by weight in relation to the positive electrode active material is desirable exists, besides the active material. LiBF₄ at 1-50% by mole in relation to the whole of the supporting salt desirably exists in the nonaqueous electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180758

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	B
4/62			4/62	Z
10/04			10/04	W

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-336533

(22) 出願日 平成7年(1995)12月25日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤本 央

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 田中 光利

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル特性の優れた非水電解リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の課題は、集電体に活物質を含む電極合剤を塗布してなるシート状の正極及び負極及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水二次電池において、該正極及び／または負極シート上、非水電解液中または電池缶内部の空間の何れかに塩類を含有させることを特徴とする非水二次電池により達成された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】集電体に活物質を含む電極合剤を塗布してなるシート状の正極及び負極及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水二次電池において、該正極及び／または負極シート上、非水電解液中または電池缶内部の空間の何れかに塩類を含有させることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】該塩類が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩あるいは炭酸、シュウ酸、硝酸、酢酸、リン酸、及び硼酸から選ばれる少なくとも1種の塩であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】該塩類が、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、マンガンより選ばれる炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩、及び硼酸塩の少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載の非水二次電池。

【請求項4】該塩類が正極活物質の0.02重量%以上、10重量%以下の量で活物質とは別に存在することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項5】該非水電解液中に LiBF_4 が全支持塩量の1モル%以上、50モル%以下存在することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項6】該塩類を、正極合剤中に存在させたことを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項7】該塩類を、非水電解液中に存在させたことを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シート状の電極と帯状セパレーターとを積層後、渦巻状に巻回した渦巻式電極を電池缶内に挿入する円筒型非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム塩を含む非水電解質二次電池は、一般に、リチウムイオン電池として従来の鉛電池やニッケル-カドミウム電池に変わる高容量型の電池として近年開発が進んできた。しかしこれらのリチウムイオン電池は、エネルギー密度は高いものの、充放電サイクル寿命が十分とは言えない。特に近年の電子機器の小型、軽量化に伴う移動電源の需要においては更なるサイクル寿命の向上が望まれている。サイクル性を向上させる手段としては、例えば、特開平3-289065号に記載のように電解液中に鉄塩又はガリウム塩を添加する方法。あるいは特開平4-62764号に記載のようにフッ素含有の電解液に金属塩を含有することが知られている。しかしこれらの塩は長期のサイクルにおいて、

電極シート内あるいはセパレーターの空隙に電池内の有機分解物とともに吸着したり沈殿して抵抗の増加を引き起こすことがわかった。

【0003】また、他の塩類としては、特開平4-328278号において、安全な電流遮断のために、正極活物質内に炭酸リチウムを含有させることが知られている。しかし、該構成においては、確かに電流遮断には効果が高いものの、高電流の充放電適正が低下したり、充放電時の活物質の膨張収縮に伴う物理的強度の低下によって、長期のサイクル使用に充分は絶えられないことがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は、充放電サイクル特性の優れた非水電解リチウムイオン二次電池を提供することにある。更に詳しくは、電極シートの物理強度を低下させたり、充放電のサイクルに伴う抵抗の増加を防止し、サイクル特性が良好な非水電解リチウムイオン二次電池を提供することにある。

20 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、集電体に活物質を含む電極合剤を塗布してなるシート状の正極及び負極及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水二次電池において、該正極及び／または負極シート上、非水電解液中または電池缶内部の空間の何れかに塩類を含有させることを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0006】

30 【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 集電体に活物質を含む電極合剤を塗布してなるシート状の正極及び負極及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水二次電池において、該正極及び／または負極シート上、非水電解液中または電池缶内部の空間の何れかに塩類を含有させることを特徴とする非水二次電池。

(2) 該塩類が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩あるいは炭酸、シュウ酸、硝酸、酢酸、リン酸、及び硼酸から選ばれる少なくとも1種の塩であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 該塩類が、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、マンガンより選ばれる炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩、及び硼酸塩の少なくとも1種であることを特徴とする項2に記載の非水二次電池。

(4) 該塩類が正極活物質の0.02重量%以上、10重量%以下の量で活物質とは別に存在することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の非水二次電池。

3

(5) 該非水電解液中に LiBF_4 が全支持塩量の1モル%以上、50モル%以下存在することを特徴とする項1から4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(6) 該非水電解液中にジメチルカーボネートを全電解質重量の5から80%含むことを特徴とする項1から5のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(7) 該塩類を、正極合剤中に存在させたことを特徴とする項1から6のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(8) 該塩類を、非水電解液中に存在させたことを特徴とする項1から6のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(9) 該正極シートが、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を含み、該リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム化合物と遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)のそれぞれの合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成されたものであることを特徴とする項1から8のいずれか1項に記載の非水二次電池。

(10) 該負極シートが、負極材料として次の一般式

(1)の化合物を含むことを特徴とする項1から9のいずれか1項に記載の非水二次電池。

SnM^1_aOt 一般式(1)

式中、 M^1 はAl、B、P、Si、Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、3以下の数を、tは1以上、7以下の数を表す。

【0007】本発明の塩類は、正極活物質の0.02重量%以上、10重量%以下の量で活物質とは個別に合剤内に存在する場合、及び電解液中に溶解或は電極合剤と一体化するように結着されることなく電極シート上部に接触されるか、巻回群の外部で電解液と接触可能な電池缶内部に存在させることが特に好ましい。本発明の塩類を上記の様に、合剤シート内あるいは電池缶内部に存在させることで、比較的大電流で使用した場合でも容量の低下を引き起こしにくく、また他の塩を使用したり、あるいは活物質内に含有させた場合に比べて特に200サイクル以上の充放電を繰り返しても電池内部の抵抗増加が極めて少ないことが判明した。

【0008】本発明に用いられる塩は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩あるいはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫の塩が好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが好ましい。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましい。これらの元素の塩としては、炭酸、シュウ酸、硝酸、酢酸、リン酸、硼酸、硫酸、亜硫酸、フタル酸の各塩が好ましく用いられる。より好ましいのは炭酸、シュウ酸、硝酸、酢酸、リン酸、及び硼酸の各塩である。特に好ましいのは、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウ

4

ム、バリウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫の炭酸、シュウ酸、硝酸、酢酸、リン酸、及び硼酸の各塩を少なくとも1種用いることが好ましい。これらの塩の使用量は、電極シート1 m^2 当り2ミリモル以上、500ミリモル以下である。好ましくは、5ミリモル以上、250ミリモル以下、より好ましくは5ミリモル以上、200ミリモル以下である。

【0009】更に、本発明の塩を電極シート内に含有させる場合には、例えばカルボキシメチルセルロースのごとき分散剤が、電極合剤に対して0.5重量%以上、5重量%以下の量を使用することで、特に40℃以上の環境下での充放電サイクル特性や、サイクル中の電極合剤の物理特性にも優れることがわかった。

【0010】また、本発明の効果は、電解液中の組成でも異なることがわかった。特に、電解質としては少なくとも、全電解質重量の5%以上のジメチルカーボネートを使用するのが好まし。本発明の塩含有薄膜層との組み合わせ効果は、低温時のサイクル特性のみならず、25℃以上の高温サイクル時にも改善効果が見られた。さらには、支持塩として、 LiBF_4 を全電解質支持塩の1モル%以上、50モル%以下を使用することでも、より好ましいサイクル特性が得られることが判明した。しかもこれらの組み合わせ効果は、上記塩類が正極合剤中あるいは電解液中に置されているときに最も顕著な効果が得られると言う、全く予期できない結果となった。

【0011】次に、本発明の非水二次電池に関する詳細な構成内容を示す。本発明に用いられる正極及び負極は、集電体上に正極活物質や負極材料を含む合剤層を塗設したものである。正極や負極がシート状の場合は、合剤層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の合剤層が複数層から構成されていても良い。合剤層は、正極活物質や負極材料のように軽金属イオンの挿入放出に係わる物質の他に、結着剤や導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、結着剤を含むのが好ましい。

【0012】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。これらの正極活物質の具体例は、特開昭61-5262号公報、米国特許第4、302、518号明細書、特開昭63-299056号、特開平1-294364号、特公平4-30146号、米国特許第5、240、794号、同5、153、081号、特開平4-328、258号、特開平5-54、889号等に記載されている。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物があげられる。またリチウム以外のアルカリ金属

(周期律表の第ⅠA、第ⅡAの元素)、及びまたはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0013】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)のそれぞれの合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 Li_xQO_y (ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属)、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$)であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0014】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_g\text{Ni}_{1-g}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $g=0.1\sim0.9$ 、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$)があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_g\text{Ni}_{1-g}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $g=0.1\sim0.9$ 、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$)があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0015】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、熔融する温度であればよく、例えば250~2000℃が好ましく、特に350~1500℃が好ましい。焼成に際しては250~900℃で仮焼する事が好ましい。焼成時間としては1~72時間が好ましく、更に好ましくは2~20時間である。また、原料の混合方法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200℃~900℃でアニールしてもよい。焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとる

ことができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

【0016】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1~50μmが好ましい。0.5~30μmの粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径3μm以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ15μm以上25μm以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01~50m²/gが好ましく、特に0.2m²/g~1m²/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤、含水有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0017】本発明においては、複数の異なった正極活物質を併用してもよい。例えば、充放電時の膨張収縮挙動が反対のものをを用いることができる。放電時(リチウムイオン挿入時)に膨張し、充電時(リチウムイオン放出時)に収縮する正極活物質の好ましい例はスピネル型リチウム含有マンガン酸化物であり、放電時(リチウムイオン挿入時)に収縮し、充電時(リチウムイオン放出時)に膨張する正極活物質の好ましい例はリチウム含有コバルト酸化物である。スピネル型リチウム含有マンガン酸化物の好ましい構造式としては、 $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 2$)であり、さらに好ましくは $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 1$)である。リチウム含有コバルト酸化物の好ましい例としては $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0\leq x\leq 1$)である。

【0018】本発明で用いられる負極材料としては、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。特に、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物が好ましい。これらは単独でも、組み合わせで用いてもよい。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属と炭素質化合物と無機酸化物の組み合わせなどが挙げられる。これらの負極材料は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。

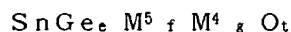
【0019】軽金属としてはリチウムが好ましい。軽金属合金としては、リチウムと合金を作る金属あるいはリチウムを含む合金が挙げられる。Al, Al-Mn, Al-Mg, Al-Sn, Al-In, Al-Cdが特に好ましい。炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えばB, P, N, S, SiC, B₄Cを0~10重量%含んでもよい。

【0020】酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。

【0021】遷移金属化合物としては、特にV, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moの単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44, 972号記載のLi_pCo_qV_{1-q}O_z（ここでp=0.1~2.5、q=0~1、z=1.3~4.5）を挙げる事が出来る。

【0022】遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族~15族の元素、Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。例えば、Al₂O₃、Ga₂O₃、SiO₂、SiO₂、GeO₂、GeO₂、SnO₂、SnO₂、SnSiO₃、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、Bi₂O₅、SnSiO₃、GeS、GeS₂、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えばLi₂GeO₃、Li₂SnO₂であつてもよい。

【0023】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuKα線を用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を*



式中、M⁵は、Al、P、Bから選ばれる少なくとも1種を、M⁴は一般式(4)と同様に周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種以上の元素を表す。eは0.001以上1以下の数

*有さないことである。

【0024】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、遷移金属、周期律表13から15族元素からなる複合化合物であり、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Biの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。更に好ましくは複合酸化物である。特に好ましいのは、B, Al, Si, Ge, Sn, Pの中の2種以上の元素を主体とする複合酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から3族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。また遷移金属を含んでもよい。

【0025】上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(1)または(2)で表される。



式中、M¹はAl, B, P, Si, Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは0.2以上、3以下の数を、tは1以上、7以下の数を表す。

【0026】



式中、Tは遷移金属金属を表し、V, Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, W, Moを表す。xは0.1以上、0.9以下の数を表す。M¹、a、tは一般式(1)と同じである。

【0027】一般式(1)の化合物の中で、次の一般式(3)の化合物がより好ましい。



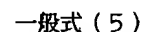
式中、M²はAl, B, P, Ge、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、bは0.2以上、3以下の数を、tは1以上、7以下の数を表す。

【0028】一般式(3)の化合物の中で、次の一般式(4)の化合物が更に好ましい。



式中、M³はAl, B, P, Geの少なくとも1種を、M⁴は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、0.2<c+d<3、tは1以上7以下の数を表す。

【0029】本発明においては、さらには次の一般式(5)のSnおよびGeを主体とする非晶質酸化物が特に好ましい。



※字。fは0.2以上2以下の数字、gは0.01以上1以下の数字、tは1、3以上7以下の数字を表す。)で示される非晶質酸化物であることが一層好ましい。

【0030】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶

液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0031】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上10時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0032】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0033】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。寄り詳しくは、平均粒径が0.7~25μmであり、かつ全体積の60%以上が0.5~30μmであることが好ましい。また、本発明の負極活物質の粒径1μm以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径20μm以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、負極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いる

ことができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。得られた負極材料は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤、含水有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0034】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$

【0035】 $\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.07}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、

【0036】 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.64}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.45}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.63}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.63}$ 、

4.63

【0037】 $\text{SnGe}_{0.001}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{K}$
 $0.5\text{O}_{1.65}$ 、 $\text{SnGe}_{0.02}\text{P}_{0.3}\text{K}_{0.1}\text{O}_{1.84}$ 、 $\text{SnGe}_{0.02}\text{P}_{0.15}\text{B}_{0.15}\text{K}_{0.1}\text{O}_{1.69}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.8}\text{K}$
 $0.1\text{O}_{3.15}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.05}\text{O}_{3.15}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Ba}_{0.05}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Pb}_{0.05}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.05}\text{K}_{0.15}\text{O}_{3.325}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{O}_{3.425}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3.201}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.425}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ 、

【0038】 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}$
 $0.4\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$

【0039】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$

【0040】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0041】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿

入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0042】発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属（Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や、電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル%が好ましい。

【0043】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに、電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO などやまたはこれらの酸化物にドーパント（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO_2 である。

【0044】表面処理された金属酸化物の量は、該正極活物質あるいは負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましい。また、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

【0045】また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサ이드などにより処理することが挙げられる。また、負極材料の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けるなどにより処理することが挙げられる。また、正極活物質や負極材料は水洗などの精製工程を経てもよい。

【0046】電極合剤には、導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませ

13

ることができる。これらの導電剤のなかで、アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。水分散の合剤を作成する場合には、導電剤は予め水中に分散したものをを用いるのが好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0047】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリふっ化ビニリデン (PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ふっ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ふっ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、ふっ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ふっ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。

【0048】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0049】イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解

14

質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0050】本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正・負極は、正極活物質あるいは負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着や導電性の改良等の目的で導入する下塗り層や、合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含む事ができる。

【0051】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩 (アニオンとリチウムカチオン) とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ 、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ 、低級脂肪族カルボン酸イオン、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好まし

15

い。それらの支持塩では、 LiPF_6 を含ませることが特に好ましい。

【0052】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。

【0053】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

【0054】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0055】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、トリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノインミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0056】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0057】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

16

【0058】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、 80°C 以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンおよび/またはポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用セパレーターとして用いられる範囲が用いられる。例えば、 $0.01\sim10\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用セパレーターの範囲で用いられる。例えば、 $5\sim300\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの製造は、ポリマーの合成後、孔の作り方としては、乾式、延伸法でも溶液、溶媒除去法あるいはそれらの組み合わせでもよい。

【0059】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 $\text{Al}-\text{Cd}$ 合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1\sim500\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0060】電池の形状はシート、シリンダー、偏平、角などいづれにも適用できる。正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、 $0.1\sim100\text{m}/\text{分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1\sim2000\mu\text{m}$ が特に好ましい。

17

【0061】シートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。正極シートに対する負極シートとの幅の比率は、0.9～1.1が好ましい。特に、0.95～1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0062】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としてはLi₂CO₃、LiHCO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、CaCO₃、MgCO₃などの炭酸塩などがあげられる。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0063】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパ

18

ソコンペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

【0064】本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、Li_xCoO₂、Li_xMn₂O₄（ここで0≤x≤1）を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料として、リチウム金属、リチウム合金（Li-Al）、炭素質化合物、酸化物（LiCoVO₄、SnO₂、SnO、SiO、GeO₂、GeO、SnSiO₃、SnSi_{0.3}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.3}O_{3.2}）、硫化物（TiS₂、SnS₂、SnS、GeS₂、GeS）などを含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、LiPF₆を含み、さらに、LiBF₄、LiCF₃SO₃などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、シリンダー、扁平、角型のいづれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備

えることが好ましい。

【0065】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

負極活物質は、石油ピッチを用い、これに酸素架橋を10から20重量%導入した後、不活性ガス中にて1000℃で焼成した。該活物質の真比重をピクノメーターにて測定したところ、 1.54 g/cm^3 であった。該活物質をジェットミルにて平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ に粉碎した。これを負極活物質として90重量%、結着剤としてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を10重量%混合し、負極合剤を作製した。次に、この負極合剤をN-メチルピロリドンにて分散させた。上記負極合剤の分散物を、厚さ $10 \mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面にエクストルージョン法にて塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型して帯状負極を作製した。成型後の合剤厚さは両面共に $80 \mu\text{m}$ 、幅は41mm、長さは300mmとした。

【0066】正極として、正極活物質に市販の LiCoO_2 を87重量%、鱗片状黒鉛を6重量%、アセチレンブラックを3重量%、更に結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物を3重量%と分散剤としてCMCを1重量%加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上記負極と同様の方法にて塗布したサンプルC-1を作成した。続いて、上記同様のスラリーに炭酸水素ナトリウムを1重量%加えて得られるスラリーを同様に厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布したサンプルC-2を作成した。次に、サンプルC-2で使用した炭酸水素ナトリウムを変えて、表1で示した各種の塩を添加して同様にサンプルを作成した。

【0067】上記正極及び負極をポリエチレン性のセパレーターを間に挟んで巻回し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートを2:8の比で混合し支持塩に LiPF_6 を1モル%含有したものを使用してシリンダー型の電池を作成した。各電池を10本づつ準備し、1300mA:4.10V、2時間のCC-CV充電し、1300mAの定電流で2.8Vまで放電する充放電サイクルを繰り返した。10サイクル目の放電容量(以下初期容量と言う)に対する、250サイクル目の放電容量を百分率で計算した。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

表1

No.	シートNo.	添加剤	250Cv後の容量残存率(%)	備考
1	C-1	なし	79	比較例
2	C-2	NaHCO_3	93	本発明
3	C-3	Li_2CO_3	86	"
4	C-4	MnCO_3	91	"
5	C-5	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90	"
6	C-6	CH_3COOLi	90	"
7	C-7	Na_2HPO_4	90	"
8	C-8	CaCO_3	88	"
9	C-9	CeCO_3	91	"
10	C-10	CeC_2O_4	91	"

【0069】表1から明らかなように、塩類のないC-1を使用した電池は十分なサイクル性能が得られず、これに対して塩類を使用した電池は良好な性能を示すことがわかる。

【0070】実施例2

炭酸リチウムと炭酸コバルトを $\text{Li}:\text{O}_2 = 1:1.1$ になるように混合し、空气中で900℃、5時間焼成し、 LiCoO_2 と炭酸リチウムの混合した活物質D-1を作製した。該活物質には炭酸リチウムが LiCoO_2 に対して2重量%混合していた。次に実施例1のC-2において炭酸リチウムが LiCoO_2 に対して2重量%になるように正極合剤中に添加したサンプルD-2を作製した。実施例1と同様に各電池を10本づつ準備し、サイクル特性を評価した。更に、1500mAの定電流放電容量を、300mAの定電流放電時の容量と比較(レート特性)した。その結果、サンプルD-1を使用した電池のサイクル特性は81%であるのに対し、サンプルD-2を使用した電池では94%と優れた性能を示した。更にレート特性は、D-1の場合が79%であるのに対して、D-2では89%と高電流適正が優れていることがわかった。

【0071】実施例3

負極活物質として以下の合成を行った。ピロリン酸錫10.3g、一酸化錫6.7g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.69g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製るつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ を得た。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ の粉末を得た(化合物1-1)。これはCuK α 線を用いたX線回折法において2 θ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 θ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。上記化合物を負極活物質

21

として83重量%、鱗片状黒鉛を9重量%、アセチレンブラックを3重量%、結着剤としてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を4重量%混合し、負極合剤を作製した。次に、この負極合剤をカルボキシメチルセルロース1重量%と共に、水を媒体として混練してスラリーを作製した。上記負極合剤の分散物を、厚さ10 μ mの帯状の銅箔の両面にエクストルージョン法にて塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型して帯状負極を作製した。成型後の合剤膜の厚さは両面共に36 μ m、幅は55mm、長さは510mmとした。

【0072】正極として、正極活物質に市販のLiCoO₂を94重量%、アセチレンブラックを3重量%、結着剤として2-エチルヘキシルアクリレート、アクリロニトリル及びアクリル酸が8:1:0.5の共重合体を2重量%混合し、負極同様カルボキシメチルセルロース1.5重量%と共に、水を媒体として混練してスラリーを作製した。上記スラリーを厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に上記負極と同様の方法にて塗布したサンプルE-1を作成した。続いて、上記同様のスラリーに炭酸水素ナトリウムを表2で示す様に添加量を変化させたスラリーを作製し、同様に厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布した。

【0073】上記で作成した正極を実施例1と同様に巻回し電池を作成し、同様にサイクル特性を評価した。結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

22

表2

No.	シートNo.	NaHCO ₃ 重量%	250Cy後の容量残存率(%)	合剤のはがれ
1	E-1	0.015	81	○
2	E-2	0.04	85	○
3	E-3	0.9	91	○
4	E-4	2.5	92	○
5	E-5	7.0	93	○
6	E-6	11.5	85	△

○ はがれなし

△ 一部はがれ有

【0075】表2からわかるように、添加量が0.02重量%以下の場合、十分なサイクル改善効果が現れなかった。一方10重量%以上の量ではサイクル性が適正範囲の時より若干悪く、また、巻回時に合剤の剥離が一部で観測されることが判明した。従って、添加量は本発明に記載の範囲が好ましいことがわかる。

【0076】実施例4

実施例3で作成したE-3において、電解液を2入り薄膜層を使用した電池の電解液として、エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート/ジメチルカーボネートを2:4:4で混合し、支持塩としてLiPF₆/LiBF₄を95:5の割合で使用した。その結果、実施例3で使用した電解液の時に比べて、200サイクル後の容量残存率が98%以上とかなり良好な結果がえられた。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the electrode which contains an active material in a charge collector -- the nonaqueous rechargeable battery characterized by making it contain salts any of the space on this positive electrode and/or a negative-electrode sheet, in nonaqueous electrolyte, or inside a cell can they are in the nonaqueous rechargeable battery which consists of nonaqueous electrolyte containing sheet-like the positive electrode, the negative electrode, and lithium salt which come to apply a mixture.

[Claim 2] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 characterized by these salts being at least one sort of salts chosen from the salt of alkali metal or alkaline earth metal or carbonic acid, oxalic acid, a nitric acid, an acetic acid, a phosphoric acid, and boric acid.

[Claim 3] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 2 characterized by these salts being at least one sort of a lithium, sodium, a potassium, caesium, magnesium, calcium, barium, the carbonate chosen from manganese, an oxalate, a nitrate, acetate, phosphate, and borate.

[Claim 4] A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of claims 1-3 characterized by these salts existing apart from an active material in 0.02% of the weight or more of positive active material, and 10% of the weight or less of an amount.

[Claim 5] the inside of this nonaqueous electrolyte -- LiBF_4 more than 1 mol % of the total amount of supporting electrolytes, and less than [50 mol %] -- nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of claims 1-4 characterized by existing.

[Claim 6] these salts -- a positive electrode -- a mixture -- a nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of claims 1-5 characterized by making it exist in inside.

[Claim 7] A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of claims 1-5 characterized by making these salts exist in nonaqueous electrolyte.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the cylindrical nonaqueous rechargeable battery which inserts the swirl type electrode which wound sheet-like an electrode and a band-like separator spirally behind the laminating into a cell can.

[0002]

[Description of the Prior Art] Development has progressed in recent years as a cell of the high capacity mold which generally changes the nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing lithium salt to a conventional lead cell and a conventional nickel-cadmium battery as a lithium ion battery. However, these lithium ion batteries cannot be said to be enough [a charge-and-discharge cycle life] although an energy density is high. In small [of electronic equipment in recent years], and the need of the power source for migration accompanying lightweight-izing, improvement in the further cycle life is desired especially. As a means which raises cycle nature, it is the approach of adding iron salt or a gallium salt in the electrolytic solution like the publication to JP,3-289065,A, for example. Or containing a metal salt in the electrolytic solution of fluorine content like the publication to JP,4-62764,A is known. However, for these salts, it is a method of ** to stick to the inside of an electrode sheet or the opening of a separator with the organic decomposition product in a cell, or to precipitate to it, and to cause the increment in resistance to it in a long-term cycle.

[0003] Moreover, as other salts, making a lithium carbonate contain in positive active material for safe current cutoff is known in JP,4-328278,A. However, in this configuration, although effectiveness was high to current cutoff to be sure, the high current carried out charge-and-discharge proper *****, and lowering of the physical reinforcement accompanying expansion contraction of the active material at the time of charge and discharge showed that the amount of ** did not cease at the long-term cycle activity.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the 1st object of this invention is to offer the nonaqueous electrolysis rechargeable lithium-ion battery which was excellent in the charge-and-discharge cycle property. Furthermore, in detail, the physical reinforcement of an electrode sheet is reduced, or the increment in cycle **** resistance of charge and discharge is prevented, and a cycle property is to offer a good nonaqueous electrolysis rechargeable lithium-ion battery.

[0005]

[Means for Solving the Problem] the electrode with which the object of this invention contains an active material in a charge collector -- it was attained by the nonaqueous rechargeable battery characterized by making it contain salts any of the space on this positive electrode and/or a negative-electrode sheet, in nonaqueous electrolyte, or inside a cell can they are in the nonaqueous rechargeable battery which consists of nonaqueous electrolyte containing sheet-like the positive electrode, the negative electrode, and lithium salt which come to apply a mixture.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Although the desirable gestalt of this invention is explained hereafter,

this invention is not limited to these.

(1) the electrode which contains an active material in a charge collector -- the nonaqueous rechargeable battery characterized by making it contain salts any of the space on this positive electrode and/or a negative-electrode sheet, in nonaqueous electrolyte, or inside a cell can they are in the nonaqueous rechargeable battery which consists of nonaqueous electrolyte containing sheet-like the positive electrode, the negative electrode, and lithium salt which come to apply a mixture.

(2) A nonaqueous rechargeable battery given in the term 1 characterized by these salts being at least one sort of salts chosen from the salt of alkali metal or alkaline earth metal or carbonic acid, oxalic acid, a nitric acid, an acetic acid, a phosphoric acid, and boric acid.

(3) A nonaqueous rechargeable battery given in the term 2 characterized by these salts being at least one sort of a lithium, sodium, a potassium, caesium, magnesium, calcium, barium, the carbonate chosen from manganese, an oxalate, a nitrate, acetate, phosphate, and borate.

(4) A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of claims 1-3 characterized by these salts existing apart from an active material in 0.02% of the weight or more of positive active material, and 10% of the weight or less of an amount.

(5) the inside of this nonaqueous electrolyte -- LiBF_4 more than 1 mol % of the total amount of supporting electrolytes, and less than [50 mol %] -- nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-4 characterized by existing.

(6) A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-5 characterized by including dimethyl carbonate 80% from 5 of total electrolyte weight in this nonaqueous electrolyte.

(7) these salts -- a positive electrode -- a mixture -- a nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-6 characterized by making it exist in inside.

(8) A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-6 characterized by making these salts exist in nonaqueous electrolyte.

This positive-electrode sheet contains lithium content transition-metals oxide as positive active material.

(9) This lithium content transition-metals oxide A lithium compound and a transition-metals compound (transition metals here) A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-8 characterized by being mixed and compounded so that the mole ratio of at least one sort chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W of each sum totals may be set to 0.3-2.2.

(10) A nonaqueous rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-9 to which this negative-electrode sheet is characterized by including the compound of the following general formula (1) as a negative-electrode ingredient.

SnM1 a Ot General formula (1)

The inside of a formula, and M1 Expressing aluminum, B, P, Si, germanium, the 1st group element of the periodic table, the 2nd group element, the 3rd group element, and two or more sorts of elements chosen from a halogen, a expresses 0.2 or more and 3 or less number, and t expresses 1 or more and 7 or less number.

[0007] the salts of this invention -- 0.02% of the weight or more of positive active material, and 10% of the weight or less of an amount -- an active material -- an individual exception -- a mixture -- the inside of the electrolytic solution when it exists inside -- the dissolution or an electrode -- especially the thing that it is contacted in the electrode sheet upper part, or is made to exist in the interior of the electrolytic solution and the cell can which can be contacted in the exterior of a winding group is desirable, without being bound so that it may unite with a mixture. the salts of this invention -- above -- a mixture -- even when it was comparatively used by the high current, even if it used other salts or repeated the charge and discharge of 200 or more cycles [the case where were hard to cause lowering of capacity and it is made to contain in an active material / especially] by making it exist in the interior of a cell can in a sheet, it became clear that there are very few increments in resistance inside a cell.

[0008] The salt used for this invention has the desirable salt of the salt of alkali metal or an alkaline earth metal or manganese, iron, cobalt, nickel, zinc, and tin. As an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, and caesium are desirable. As an alkaline earth metal, magnesium, calcium, and barium are desirable. As a salt of these elements, each salt of carbonic acid, oxalic acid, a nitric acid, an acetic acid,

a phosphoric acid, boric acid, a sulfuric acid, a sulfurous acid, and a phthalic acid is used preferably. Each salt of carbonic acid, oxalic acid, a nitric acid, an acetic acid, a phosphoric acid, and boric acid is more desirable. As for especially a desirable thing, it is desirable to use at least one sort of each salts of sodium, a potassium, caesium, magnesium, calcium, barium, manganese, iron, cobalt, nickel, zinc, the carbonic acid of tin, oxalic acid, a nitric acid, an acetic acid, a phosphoric acid, and boric acid. The amount of these salts used is electrode sheet 1m². They are 2 or more millimols of hits, and 500 millimols or less. Five or more millimols are 5 or more millimols and 200 millimols or less more preferably 250 or less millimols.

[0009] furthermore -- the case where the salt of this invention is made to contain in an electrode sheet -- for example, the dispersant like a carboxymethyl cellulose -- an electrode -- using 0.5 % of the weight or more and 5% of the weight or less of an amount to a mixture -- especially -- the charge-and-discharge cycle property under an environment 40 degrees C or more, and the electrode in a cycle -- it turned out that it excels also in the physical property of a mixture.

[0010] Moreover, it turned out that the effectiveness of this invention differs also by the presentation in the electrolytic solution. using 5% or more of dimethyl carbonate of total electrolyte weight at least especially as an electrolyte -- good -- better. As for the combination effectiveness with the salt content thin film layer of this invention, the improvement effect was seen not only at the cycle property at the time of low temperature but at the time of an elevated-temperature cycle 25 degrees C or more. Furthermore, it is LiBF₄ as a supporting electrolyte. It became clear that a cycle property also with more desirable also using more than 1 mol % of all electrolyte supporting electrolytes and less than [50 mol %] was acquired. and such combination effectiveness -- the above-mentioned salts -- a positive electrode -- a mixture -- when *(ing) inside or in the electrolytic solution, a result which is referred to as that the most remarkable effectiveness is acquired and which cannot be expected at all was brought.

[0011] Next, the detailed content of a configuration about the nonaqueous rechargeable battery of this invention is shown. The positive electrode and negative electrode which are used for this invention paint the binder layer containing positive active material or a negative-electrode ingredient on a charge collector. When a positive electrode and a negative electrode are sheets-like, it is desirable to prepare a binder layer in the both sides of a charge collector, and the binder layer of one field may consist of two or more layers. A binder layer contains a binder, an electrical conducting material, etc. other than the matter concerning insertion bleedoff of light metal ion like positive active material or a negative-electrode ingredient. You may have the protective layer which does not contain the active material other than a binder layer, the under coat prepared on a charge collector, the interlayer prepared between binder layers. As for the layer which does not have these active materials, it is desirable that a conductive particle, an insulating particle, and a binder are included.

[0012] Although the transition-metals oxide which can insert and emit a lithium ion reversibly is sufficient as the positive active material used by this invention, lithium content transition-metals oxide is especially desirable. The example of such positive active material is indicated by JP,61-5262,A, the United States patent No. 4,302,518 description, JP,63-299056,A, JP,1-294364,A, JP,4-30146,B, United States patent No. 5,240,794, said 5,153,081 numbers, JP,4-328,A, No. 258, JP,5-54,A, No. 889, etc. As desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention, oxide including the lithium content Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Mo, and W is raised. moreover, alkali metal other than a lithium (the [of the periodic table] the [IA,] element of IIA) -- and -- or aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. may be mixed. 0-30-mol% of the amount of mixing is desirable to transition metals.

[0013] It is more desirable to mix and compound as desirable lithium content transition-metals oxide positive active material, so that the mole ratio of each sum total of a lithium compound / transition-metals compound (at least one sort chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W with transition metals here) may be set to 0.3-2.2 rather than being used by this invention. It is desirable to mix and compound so that the mole ratio of the sum total of a lithium compound / transition-metals compound (at least one sort chosen from V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel with transition metals here) may be set to 0.3-2.2 as especially desirable lithium content transition-metals oxide positive active material

used by this invention. It is desirable that the especially desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention is Li_xQO_y (Q is mainly the transition metals with which a kind contains Co, Mn, nickel, V, and Fe at least here), $x=0.02-1.2$, and $y=1.4-3$. As Q, aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. may be mixed in addition to transition metals. 0-30-mol% of the amount of mixing is desirable to transition metals.

[0014] As most desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Co}_z\text{nickel}_{1-g}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, and $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ (it is $x=0.02-1.2$, $g=0.1$ to 0.9 , $f=0.9$ to 0.98 , and $z=2.01-2.3$ here) are raised. As most desirable lithium content transition-metals oxide positive active material used by this invention, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Co}_z\text{nickel}_{1-g}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, and $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ (it is $x=0.02-1.2$, $g=0.1$ to 0.9 , $f=0.9$ to 0.98 , and $z=2.02-2.3$ here) are raised. Here, the x above-mentioned values are values before charge-and-discharge initiation, and are fluctuated by charge and discharge.

[0015] Although positive active material is compoundable with the approach and solution reaction which mix a lithium compound and a transition-metals compound and are calcinated, especially its calcinating method is desirable. The burning temperature used by this invention has desirable 250-2000 degrees C, and its 350-1500 degrees C are [that what is necessary is just the temperature which some mixed compounds which are used by this invention decompose and fuse] especially desirable. It is desirable to carry out temporary quenching at 250-900 degrees C on the occasion of baking. As firing time, 1 - 72 hours is 2 - 20 hours desirable still more preferably. Moreover, dry type or wet are sufficient as the mixing method of a raw material. Moreover, you may anneal at 200 degrees C - 900 degrees C after baking. especially a baking gas ambient atmosphere is limited -- not having -- an oxidizing atmosphere and reducing atmosphere -- all can be taken. For example, the gas which prepared the oxygen density in proportion of arbitration among air or hydrogen, a carbon monoxide, nitrogen, an argon, helium, a krypton, a xenon, a carbon dioxide, etc. are mentioned.

[0016] As an approach of inserting a lithium ion in transition-metals oxide chemically on the occasion of composition of the positive active material of this invention, the approach of compounding by making it react with a lithium metal, a lithium alloy, butyl lithium, and transition-metals oxide is desirable. Although especially the average grain size of the positive active material used by this invention is not limited, 0.1-50 micrometers is desirable. It is desirable that the volume of a 0.5-30-micrometer particle is 95% or more. It is still more desirable that the volume which a particle group with a particle size of 3 micrometers or less occupies is 18% or less of a whole product, and the volume which 15-micrometer or more particle group 25 micrometers or less occupies is 18% or less of a whole product. Although not limited especially as a specific surface area, 0.01-50m² / g is especially desirable at a BET adsorption method, and 0.2m² / g-1m² / g is desirable. Moreover, as pH of the supernatant when melting 5g of positive active material to 100ml of distilled water, 12 or less [7 or more] are desirable. In order to make it a predetermined grain size, the grinder and classifier which were known well are used. For example, a mortar, a ball mill, a vibration ball mill, a vibration mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a turning air-current mold jet mill, a screen, etc. are used. The positive active material obtained by baking may be used after water, aqueous acids, an alkaline water solution, an organic solvent, and a water organic solvent wash.

[0017] In this invention, the positive active material with which plurality differed may be used together. For example, the expansion contraction behavior at the time of charge and discharge can use a reverse thing. The desirable example of the positive active material which expands at the time of discharge (at the time of lithium ion insertion), the desirable example of the positive active material contracted at the time of charge (at the time of lithium ion bleedoff) is a spinel mold lithium content manganic acid ghost, contracts at the time of discharge (at the time of lithium ion insertion), and expands at the time of charge (at the time of lithium ion bleedoff) is lithium content cobalt oxide. As a desirable structure expression of a spinel mold lithium content manganic acid ghost, it is $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$), and is $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ still more preferably ($0 \leq x \leq 1$). As a desirable example of a lithium content cobalt oxide, it is $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

[0018] As a negative-electrode ingredient used by this invention, what is necessary is just occlusion and

the compound which can be emitted about light metal ion. Especially, a light metal, a light metal alloy, a carbonaceous compound, an inorganic oxide, inorganic chalcogenide, a metal complex, and an organic high molecular compound are desirable. These may be independent, or it may combine and they may use. For example, the combination of a light metal, a carbonaceous compound and a light metal, an inorganic oxide and a light metal, a carbonaceous compound, and an inorganic oxide etc. is mentioned. Since these negative-electrode ingredients give the effectiveness of high capacity, high discharge potential, high safety, and high cycle nature, they are desirable.

[0019] As a light metal, a lithium is desirable. The alloy which contains the metal or lithium which makes a lithium and an alloy as a light metal alloy is mentioned. aluminum, aluminum-Mn, aluminum-Mg, aluminum-Sn, aluminum-In, and especially aluminum-Cd are desirable. What is chosen from a natural graphite, an artificial graphite, vapor growth carbon, the carbon with which the organic substance was calcinated as a carbonaceous compound, and includes graphite structure is desirable. Moreover, a different-species compound, for example, B, P, N, S, and SiC, and B₄C may also be included in a carbonaceous compound zero to 10% of the weight besides carbon.

[0020] As an element with which ***** forms chalcogenide, the periodic table 13 to 15 groups' metal and metalloid element of ***** are desirable.

[0021] As a transition-metals compound, especially independent or the multiple oxide of V, Ti, Fe, Mn, Co, nickel, Zn, W, and Mo, and ** have desirable chalcogenide. Furthermore, as a desirable compound, Lip Coq V1-q Or (it is p=0.1-2.5, q=0-1, and z=1.3-4.5 here) given in JP,6-44,972,A can be mentioned.

[0022] As a compound of metals other than transition metals, and semimetal, the 13th group of the periodic table - 15 group's element, independent or the oxide which consists of two or more sorts of those combination of aluminum, Ga, Si, Sn, germanium, Pb, Sb, and Bi, and chalcogenide are chosen. For example, aluminum 2O₃, Ga 2O₃, SiO, SiO₂, GeO, GeO₂, SnO, SnO₂, SnSiO₃, PbO, and PbO₂, Pb 2O₃, Pb 2O₄, Pb 3O₄, and Sb 2O₃, Sb 2O₄, Sb 2O₅, Bi 2O₃, Bi 2O₄, Bi 2O₅, SnSiO₃, GeS, GeS₂, SnS, SnS₂, PbS, PbS₂, Sb two S₃, Sb two S₅, and SnSiS₃ etc. -- it is desirable. moreover, these -- Li₂ SnO, a multiple oxide 3, for example, Li₂ GeO, with lithium oxide,2 you may be .

[0023] As for the above-mentioned compound chalcogen compound and a multiple oxide, it is desirable that it is mainly amorphous at the time of cell inclusion. An amorphous substance is an object which has the broadcloth dispersion band which has top-most vertices from 20 degrees to 40 degrees with 2theta value with the X-ray diffraction method which is said here, and which used CuK alpha rays, and you may mainly have a crystalline diffraction line. Among the crystalline diffraction lines preferably looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value, it is 100 or less times that they are 500 or less times of the diffraction line intensity of the top-most vertices of the broadcloth dispersion band looked at by 20 degrees or more 40 degrees or less with 2theta value desirable still more preferably, and the strongest reinforcement is 5 or less times especially preferably, and is not having the most desirable crystalline diffraction line.

[0024] The above-mentioned compound chalcogen compound and a multiple oxide are conjugated compounds which consist of the periodic table 13 to transition metals and a 15 group element, and its compound chalcogen compound and multiple oxide which make a subject two or more sorts of elements in B, aluminum, Ga, In, Tl, Si, germanium, Sn, Pb, P, As, Sb, and Bi are more desirable. Furthermore, it is a multiple oxide preferably. Especially a desirable thing is a multiple oxide which makes a subject two or more sorts of elements in B, aluminum, Si, germanium, Sn, and P. Since amorphous structure is mainly embellished, these compound chalcogen compounds and a multiple oxide may also contain the periodic table's element or halogen of one to three groups. Moreover, transition metals may also be included.

[0025] In the above-mentioned negative-electrode ingredient, the amorphous multiple oxide which makes tin a subject is desirable, and it is expressed with the following general formula (1) or (2).

SnM1 a Ot General formula (1)

The inside of a formula, and M1 Expressing aluminum, B, P, Si, germanium, the 1st group element of the periodic table, the 2nd group element, the 3rd group element, and two or more sorts of elements chosen from a halogen, a expresses 0.2 or more and 3 or less number, and t expresses 1 or more and 7 or

less number.

[0026]

Snx T1-x M1 a Ot General formula (2)

Among a formula, T expresses a transition-metals metal and expresses V, Ti, Fe, Mn, Co, nickel, Zn, W, and Mo. x expresses 0.1 or more and 0.9 or less number. M1, a, and t are the same as a general formula (1).

[0027] In the compound of a general formula (1), the compound of the following general formula (3) is more desirable.

SnM2 b Ot General formula (3)

The inside of a formula, and M2 Expressing aluminum, B, P, germanium, the 1st group element of the periodic table, the 2nd group element, the 3rd group element, and two or more sorts of elements chosen from a halogen, b expresses 0.2 or more and 3 or less number, and t expresses 1 or more and 7 or less number.

[0028] In the compound of a general formula (3), the compound of the following general formula (4) is still more desirable.

SnM3 c M4 d Ot General formula (4)

The inside of a formula, and M3 It is at least one sort of aluminum, B, P, and germanium M4 Expressing at least one sort of the 1st group element of the periodic table, the 2nd group element, the 3rd group element, and a halogen, c is 0.2 or more and two or less number, d is 0.01 or more and 1 or less number, and $0.2 < c + d < 3$ and t express or more 1 seven or less number.

[0029] In this invention, especially the amorphous oxide that makes a subject further Sn and germanium of the following general formula (5) is desirable.

SnGee M5 f M4 g Ot General formula (5)

The inside of a formula, and M5 It is at least one sort chosen from aluminum, P, and B M4 At least one or more sorts of elements of the 1st group element of the periodic table, the 2nd group element, the 3rd group element, and a halogen are expressed like a general formula (4). e is 0.001. It is one or less figure above. In f, 0.2 or more figures [two or less] and g express or more 0.01 one or less figure, and t expresses 1 or or more 3 seven or less figure. It is much more desirable that it is the amorphous oxide shown.

[0030] Although any approach of the calcinating method and a solution method can be used for the amorphous multiple oxide of this invention, its calcinating method is more desirable. After often mixing the oxide or compound of an element indicated by the general formula (1) by the calcinating method, it is desirable to calcinate and to obtain an amorphous multiple oxide.

[0031] As baking conditions, it is desirable that it is 5-degree-C [or more]/m programming rate of 200 degrees C or less as a programming rate, it is desirable as a burning temperature that it is [500 degrees-C or more] 1500 degrees C or less, and it is desirable that it is 100 or less hours as firing time for 1 hour or more. And it is desirable that it is below 2-degree-C[or more]/m 10^7 ** as a bottom temperature fall rate. The programming rate in this invention is the mean velocity of a temperature rise until it reaches "80% of burning temperature (degree-C display)" from "50% of burning temperature (degree-C display)", and the temperature fall rate in this invention is the mean velocity of a temperature reduction until it reaches "50% of burning temperature (degree-C display)" from "80% of burning temperature (degree-C display)." You may cool all over a firing furnace and a temperature fall is taken out outside a firing furnace again, for example, may be supplied underwater and may be cooled. moreover, gun given in 217 pages (Gihodo Shuppan 1987) of ceramic processing -- law -Hammer-Anvil -- law -slap -- law -- the - gas atomizing method, the plasma-spraying method, a centrifugal quenching method, and melt drag -- super-quenching methods, such as law, can also be used. Moreover, you may cool using the single roller method given in 172 pages (Maruzen 1991) of new glass handbooks, and a congruence roller. In the case of the ingredient fused during baking, a baking object may be taken out continuously, supplying a raw material during baking. It is desirable to stir melt in the case of the ingredient fused during baking.

[0032] Oxygen content is an ambient atmosphere below 5 volume % preferably, and a baking gas

ambient atmosphere is an inert gas ambient atmosphere still more preferably. Nitrogen, an argon, helium, a krypton, a xenon, etc. are mentioned as inert gas. The most desirable inert gas is a pure argon. [0033] The average grain size of the compound shown by this invention has desirable 0.1-60 micrometers. It comes together and it is desirable that mean particle diameter is 0.7-25 micrometers, and 60% or more of a whole product is 0.5-30 micrometers in detail. Moreover, as for the volume which a particle group with a particle size [of the negative-electrode active material of this invention] of 1 micrometer or less occupies, it is desirable that it is 30% or less of a whole product, and the volume which a particle group with a particle size of 20 micrometers or more occupies is 25% or less of a whole product. the particle size of the ingredient to be used -- the mixture of one side of a negative electrode -- it cannot be overemphasized that it is what does not exceed thickness. In order to make it a predetermined grain size, the grinder and classifier which were known well are used. For example, a mortar, a ball mill, a sand mill, a vibration ball mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a turning air-current mold jet mill, a screen, etc. are used. At the time of grinding, wet grinding which made organic solvents, such as water or a methanol, live together can also be performed if needed. It is desirable to perform a classification, in order to consider as a desired particle size. As the classification approach, there is especially no definition and it can use a screen, a pneumatic elutriation machine, etc. if needed. A classification can use dry type and wet. A mean diameter is a median size of a primary particle, and it is measured by the particle-size-distribution measuring device of a laser diffraction type. The obtained negative-electrode ingredient may be used after water, aqueous acids, an alkaline water solution, an organic solvent, and a water organic solvent wash.

[0034] Although the example of the negative-electrode ingredient of this invention is shown below, this invention is not limited to these. SnAl 0.4B0.5P0.5K0.1O3.65 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Na 0.2O3.7, SnAl0.4 B0.3 P0.5 Rb 0.2O3.4, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs 0.1O3.65, and SnAl 0.4B0.4P0.4O3.2, SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7 and SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7, SnAl0.4 B0.5 P0.3 Ba0.08Mg 0.08O3.26, SnAl0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.28, and SnAl 0.4B0.5P0.5O3.6, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Mg 0.1O3.7 [0035] SnAl0.5 B0.4 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3.65 and SnB0.5 P0.5 Li0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.1 F0.2O3.03 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1 Mg0.1 F0.2 O3.65, SnB0.5P0.5 Cs0.05Mg0.05F0.1 O3.03, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.1O3.05, and SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.2O3, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.06O3.07, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.14O3.03, SnPBa 0.08O3.58, SnPK 0.1O3.55, SnPK0.05Mg0.05O3.58, and SnPCs0.1 O3.55, SnPBa0.08F0.08O3.54, SnPK0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPK0.05Mg0.05F0.1 O3.53, SnPCs0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPCs0.05Mg0.05F0.1 O3.53, [0036] Sn1.1 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba0.08F0.08O3.54 and Sn1.1aluminum0.4 B0.2P0.6 Li 0.1K0.1 Ba0.1 F0.1 O3.65 and Sn1.1 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.34, Sn1.1 aluminum0.4 PCs 0.05O4.23, Sn1.1 aluminum0.4 PK 0.05O4.23, and Sn1.2 aluminum0.5 B0.3 P0.4 Cs 0.2O3.5, Sn1.2 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba 0.08O3.68 and Sn1.2 aluminum 0.4B0.2 P0.6 Ba0.08F0.08O3.64 and Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Mg0.04Ba 0.04O3.68, Sn1.2 aluminum0.4 B0.3 P0.5 Ba 0.08O3.58, and Sn1.3 aluminum0.3 B0.3 P0.4 Na 0.2O3.3, Sn1.3 aluminum0.2B0.4 P0.4 calcium 0.2O3.4, Sn1.3 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.2O3.6, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.1 PK 0.2O4.45, and Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.2 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.4 Ba0.2 PK0.2Ba 0.1F0.2O4.9, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.3O4.65 and Sn1.5 aluminum0.2 PK 0.2O4.4, Sn1.5 aluminum0.4 PK 0.1O4.65, Sn1.5 aluminum0.4 PCs 0.05O4.63, Sn1.5 aluminum0.4 PCs0.05Mg 0.1F0.2O4.63 [0037] SnGe0 and 001 P0.1 B0.1 K0.5 O -- 1, 65, SnGe0, and 02P0.3 K0.1 O -- 1, 84, SnGe0, and 02P0.15B0.15K0.1 O -- 1, 69, SnGe0, and 05P0.3 B0.4 K0.1 O -- 2 and 5 -- SnGe0 and 05P0.8 K0.1 O -- 3, 15, SnGe0, and 05P0.6 B0.3 Mg0.1 K0.1 O -- 3 and 8 -- SnGe0 and 05P0.5 B0.5 Cs0.05K0.05O -- 3, 15, SnGe0, and 1 P0.9 K0.1 O -- 3 and 5 -- SnGe0 and 1 P0.7 B0.2 K0.1 Mg0.1 O -- 3 and 3 -- SnGe0 and 1 P0.5 B0.5 Ba0.05K0.1 O -- 2 and 3 -- SnGe0 and 1 P0.5 B0.5 Pb0.05K0.1 O -- 2 and 3 -- SnGe0 and 1 P0.5 B0.5 Mg0.05K0.15O3,325, SnGe0 and 1 P0.5 B0.5 Mg 0.2K0.05O3,425, SnGe0, 1 P0.5 B0.5 Mg 0.01O3,201, SnGe0, 1 P0.5 B0.5 aluminum0.05Mg 0.1K0.1O3,425, SnGe0, and 1 P0.5 B0.5 Mg0.1 Li0.1 O -- 3, 35, and [0038] SnSi0.5 aluminum0.1 B0.2P0.1 calcium 0.4O3.1, SnSi0.4 aluminum 0.2B0.4O2.7 and SnSi0.5 aluminum0.2 B0.1 P0.1 Mg 0.1O2.8, SnSi0.6 aluminum 0.2B0.2O2.8, SnSi0.5 aluminum 0.3B0.4P0.2O3.55, SnSi0.5 aluminum

0.3B0.4P0.5O4.30, and SnSi0.6 aluminum 0.1B0.1 P0.3 O3.25, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 Ba 0.2O2.95, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 calcium 0.2O2.95, SnSi0.6 aluminum0.4 B0.2 Mg 0.1O3.2, SnSi0.6 aluminum 0.1B0.3P0.1O3.05, SnSi0.6 aluminum0.2 Mg 0.2O2.7, SnSi0.6 aluminum0.2 calcium 0.2O2.7, SnSi0.6 aluminum 0.2 P0.2 O3, SnSi 0.6B0.2P0.2O3, SnSi0.8 Aluminum 0.2O2.9, SnSi0.8 Aluminum 0.3B0.2P0.2O3.85, SnSi 0.8B0.2O2.9, SnSi0.8 Ba 0.2O2.8, SnSi0.8 Mg 0.2O2.8, SnSi0.8 Calcium 0.2O2.8, SnSi 0.8P0.2O3.1 [0039] Sn0.9 Mn 0.3B0.4P0.4 calcium0.1 Rb0.1 O2.95 and Sn0.9 Fe0.3 B0.4 P0.4 calcium0.1 Rb 0.1O2.95 and Sn0.8 Pb0.2 calcium 0.1P0.9O3.35, Sn0.9 Mn0.1 Mg 0.1P0.9O3.35, Sn0.2 Mn0.8 Mg 0.1P0.9O3.35, Sn0.7 Pb0.3 calcium 0.1P0.9O3.35 [0040]

The chemical formula of the compound which baking was carried out [above-mentioned] and obtained is computable from the weight difference of the fine particles before and behind baking as inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a shortcut method as a measuring method. [0041] 50-700-mol% per negative-electrode ingredient of the amount of light metal insertion to the negative-electrode ingredient of this invention is good until it approximates it to the deposition potential of the light metal, but although it is desirable, it is especially desirable, for example. [100-600-mol% of] Many the burst sizes are so desirable that there are to the amount of insertion. The insertion approach of a light metal has electrochemical and the desirable chemical and thermal approach. The approach of inserting electrochemically the light metal contained in positive active material and the approach of an electrochemical process of inserting in a direct electrochemistry target from a light metal or its alloy are desirable. The chemical approach has mixing with a light metal, contact or an organic metal, for example, butyl lithium etc., and the approach of making it react. An electrochemical process and the chemical approach are desirable. This especially light metal has a lithium or a desirable lithium ion.

[0042] Various elements can be included in the negative-electrode ingredient of invention. For example, the dopant of a lanthanoids system metal (Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) and the various compounds (for example, compound of Sb, In, and Nb) which raise electronic conduction nature may also be included. 0-5-mol% of the amount of the compound to add is desirable.

[0043] It can cover with an oxide with a chemical formula which is different from the positive active material used or a negative-electrode ingredient in the front face of the positive active material of the oxide used by this invention, or a negative-electrode ingredient. This scaling object has a desirable oxide containing the compound which dissolves in acidity and alkalinity. Furthermore, the high metallic oxide of electronic conduction nature is desirable. for example, PbO₂, Fe 2O₃, SnO₂, In 2O₃, ZnO, etc. -- or it is desirable to include dopants (for example, a metal, a halogen, etc. from which a valence differs in an oxide) in these oxides. especially -- desirable -- SiO₂, SnO₂, Fe 2O₃, ZnO, and PbO₂ it is .

[0044] The amount of the metallic oxide by which surface treatment was carried out has 0.1 - 10 desirable % of the weight per this positive active material or negative-electrode ingredient. Moreover, especially 0.2 - 5 % of the weight is desirable, and 0.3 - 3 % of the weight is the most desirable.

[0045] Moreover, in addition to this, the front face of positive active material or a negative-electrode ingredient can be reformed. For example, processing by processing, the conductive polymer, polyethylene oxide, etc. by processing and the chelating agent is mentioned by the esterification agent in the front face of a metallic oxide. Moreover, the front face of a negative-electrode ingredient can also be reformed. For example, processing by preparing an ion conductive polymer and a polyacethylene layer etc. is mentioned. Moreover, positive active material and a negative-electrode ingredient may pass through purification processes, such as rinsing.

[0046] an electrode -- an electric conduction agent, a binder, a filler, a dispersant, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and other various additives can be used for a mixture. In the constituted cell, if an electric conduction agent is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change, it is good anything. Usually, organic conductivity ingredients, such as conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as carbon black, such as graphite, such as natural graphites (flaky graphite, a scale-like graphite, earthy graphite, etc.) and an artificial graphite, acetylene black, KETCHIEN black, channel black, furnace black, lamp black, and thermal black, a carbon fiber, and a metal fiber, copper, nickel,

aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, or a polyphenylene derivative etc. can be included as independent or such mixture. In these electric conduction agents, especially concomitant use of acetylene black, and graphite and acetylene black is desirable. When creating the mixture of moisture powder, as for an electric conduction agent, it is desirable to use what was distributed underwater beforehand. Although especially the addition of an electric conduction agent is not limited, its 1 - 50 % of the weight is especially desirable, and its 1 - 30 % of the weight is desirable. In carbon or especially graphite, 2 - 15 % of the weight is desirable.

[0047] As a binder, kinds or such mixture can be used for the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity. As a desirable example, starch, polyvinyl alcohol, a carboxymethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, a regenerated cellulose, diacetyl cellulose, polyvinyl chloride, a polyvinyl pyrrolidone, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), sulfonation EPDM, styrene butadiene rubber, polybutadiene, a fluororubber, and polyethylene oxide can be mentioned. Moreover, when using like polysaccharide a lithium and the compound containing a functional group which reacts, it is desirable to add a compound like an isocyanate radical and to carry out deactivation of the functional group. Although especially the addition of the binder is not limited, its 1 - 50 % of the weight is especially desirable, and its 2 - 30 % of the weight is desirable. a mixture -- distribution of an inner binder -- homogeneity -- even when -- an ununiformity is sufficient. In this invention, the decomposition temperature of a desirable binder agent is a polymer 300 degrees C or more. For example, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), Polyvinylidene fluoride (PVDF), a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A ****-ized vinylidene-hexafluoropropylene copolymer, a ****-ized vinylidene-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A ****-ized vinylidene-pentafluoropropylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), a ****-ized vinylidene-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a ****-ized vinylidene-perfluoromethylvinylether-tetrafluoroethylene copolymer can be mentioned.

[0048] In the constituted cell, a filler can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable.

[0049] The object known as an inorganic and organic solid electrolyte can be used for an ion electric conduction agent, and it is indicated by the term of the electrolytic solution for details. A pressure enhancement agent is a compound which raises the below-mentioned internal pressure, and a carbonate is an example of representation.

[0050] forward and the negative electrode used for the nonaqueous rechargeable battery of this invention -- a positive electrode -- a mixture or a negative electrode -- a mixture can be painted on a charge collector and can be made. Forward and a negative electrode may have the protective layer introduced for the object of the under coat introduced for the object other than the binder layer containing positive active material or a negative-electrode ingredient, such as adhesion of a charge collector and a binder layer, and conductive amelioration, the mechanical protection of a binder layer, or chemical protection. a positive electrode or a negative electrode -- everything but positive active material or a negative-electrode ingredient can be looked like [a mixture], respectively, and can contain an electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and various additives in it, respectively. An under coat and a protective layer can contain a binder, an electric conduction agent particle, a particle without conductivity, etc.

[0051] Generally the electrolyte consists of a solvent and lithium salt (an anion and lithium cation) which dissolves in the solvent. As a solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, Gamma-butyrolactone, methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, A tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, dimethylformamide, dioxolane, An acetonitrile, nitromethane,

ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, Trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, Aprotic organic solvents, such as propylene carbonate derivative, tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and 3-propane ape ton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. As a cation of the lithium salt which dissolves in these solvents For example, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , and CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , and 2 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{O}_2^-$ and 2 (1, 2-dimethoxyethane) ClO_4^- . The anion of low-grade aliphatic-carboxylic-acid ion, AlCl_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , and a chloro borane compound and 4 phenyl boric-acid ion can be mentioned, and these kinds or two sorts or more can be used. It is desirable to include annular carbonate and/or un-annular carbonate especially. For example, it is desirable to include diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate. Moreover, it is desirable to include ethylene carbonate and propylene carbonate. Moreover, they are LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , and LiBF_4 to the electrolytic solution which mixed suitably the propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate other than ethylene carbonate. And/or LiPF_6 The included electrolyte is desirable. At those supporting electrolytes, it is LiPF_6 . Especially the thing made to contain is desirable.

[0052] although especially the amount that adds these electrolytes in a cell is not limited -- positive active material, the amount of a negative-electrode ingredient, and the size of a cell -- **** for initial complements -- things are made. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable.

[0053] Moreover, the following solid electrolytes can also be used together besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , a phosphorus sulfide compound, etc. are effective.

[0054] The macromolecule matrix material which made the polymer which contains the polymer, the polypropylene oxide derivative, or this derivative containing a polyethylene oxide derivative or this derivative in an organic solid electrolyte, the polymer containing an ion dissociable group, the polymer containing an ion dissociable group, the mixture of the above-mentioned aprotic electrolytic solution and a phosphoric ester polymer, and the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution. Moreover, how to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0055] Moreover, other compounds may be added to an electrolyte in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. For example, a pyridine, a triethyl FOSU fight, triethanolamine, Cyclic ether, ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, A nitrobenzene derivative, sulfur, a quinonimine dye, N-permutation oxazolidinone, and N and N'-permutation imidalidinone, Ethylene glycol dialkyl ether, quarternary ammonium salt, a polyethylene glycol, A pyrrole, 2-methoxyethanol, AlCl_3 , the monomer of a conductive polymer electrode active material, The triethylenephosphoramide, trialkylphosphine, a morpholine, The crown ether like an aryl compound with a carbonyl group and 12-crown -4, hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine, the bicyclic third class amine, oil, the fourth class phosphonium salt, the third class sulfonium salt, etc. can be mentioned.

[0056] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution.

[0057] Moreover, the electrolytic solution or an electrolyte can be included in the mixture of a positive electrode or a negative electrode. For example, the approach of including said ion conductive polymer and nitromethane, and the electrolytic solution is learned.

[0058] As a separator, it has big ion transmittance, and has a predetermined mechanical strength, and an insulating fine porosity thin film is used. Moreover, it is desirable to have the function to blockade a hole above 80 degrees C and to raise resistance. The sheet and nonwoven fabric which were built from organic solvent-proof nature and hydrophobicity from an olefin system polymer or glass fibers, such as the poly pre pyrene and/or polyethylene, etc. are used. The range where the aperture of a separator is

generally used as a separator for cells is used. For example, 0.01-10 micrometers is used. Generally the thickness of SEPARATA is used in the range of the separator for cells. For example, 5-300 micrometers is used. After composition of a polymer, a hole makes manufacture of a separator and it is [but] good as a direction also in dry type, the extending method or a solution, solvent removal methods, or those combination.

[0059] If it is the electronic conductor which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of an electrode active material, it is good anything. For example, the thing which made the positive electrode process carbon, nickel, titanium, or silver as an ingredient on the front face of aluminum or stainless steel else [, such as stainless steel, nickel, aluminum, titanium, and carbon,] is used. Especially, aluminum or an aluminum alloy is desirable. The thing which made the negative electrode process carbon, nickel, titanium, or silver as an ingredient on the front face of copper or stainless steel else [, such as stainless steel, nickel, copper, titanium aluminum, and carbon], an aluminum-Cd alloy, etc. are used. Especially, copper or a copper alloy is desirable. Oxidizing the front face of these ingredients is also used. Moreover, it is desirable to attach irregularity to a current collection body surface by surface treatment. As for a configuration, a film besides the foil, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, the Plastic solid of a fiber group, etc. are used. Although especially thickness is not limited, a 1-500-micrometer thing is used.

[0060] The configuration of a cell can apply a sheet, a cylinder, flatness, an angle, etc. to all. On a charge collector, the mixture of positive active material or a negative-electrode ingredient is applied, (coat) dried and compressed, and is mainly used. A general approach can be used for the method of application. For example, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable also in it. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. Under the present circumstances, according to the solution physical properties of a mixture, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. The time of one side [every] ** or double-sided coincidence is sufficient as spreading. Moreover, continuation, an intermission, or a stripe is sufficient as spreading. Although the thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell, the thickness of the spreading layer of one side is in the condition of having been compressed after dry, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0061] The approach generally adopted can be used as desiccation of a sheet or the dehydration approach. Especially, it is desirable independent or to combine and to use hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind. The range of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and it is especially desirable. [of the range which is 100-250 degrees C] moisture content -- the cell whole -- 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- it is desirable to make it 500 ppm or less in a mixture or an electrolyte, respectively in respect of cycle nature. Although the approach generally adopted can be used for the method of pressing a sheet, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press ** is 0.2 - 3 t/cm², although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C. As for the ratio of width of face with the negative-electrode sheet to a positive-electrode sheet, 0.9-1.1 are desirable. Especially, 0.95-1.0 are desirable. the content ratio of positive active material and a negative-electrode ingredient -- a compound class and a mixture -- although it cannot limit since it changes with formulas, it can be set as the optimal value in the viewpoint of capacity, cycle nature, and safety.

[0062] this -- a mixture -- after piling up through a sheet and a separator, those sheets are rolled or folded, are inserted in a can, connect a sheet with a can electrically, pour in the electrolytic solution, and form a cell can using an obturation plate. At this time, a relief valve can be used as an obturation plate. It may be equipped with the various insurance components known from the former besides a relief valve. For example, a fuse, bimetal, a PTC component, etc. are used as an overcurrent-protection component.

Moreover, the approach of making a cut in a cell can, the gasket crack approach, the obturation plate crack approach, or cutting process with a lead plate can be used for everything but a relief valve as a cure of internal pressure lifting of a cell can. Moreover, the protection network which built overcharge and the cure against overdischarge into the battery charger may be made to provide, or you may make it connect independently. Moreover, the method which intercepts a current by lifting of cell internal pressure can be provided as a cure against overcharge. At this time, the compound which raises internal pressure can be included in a mixture or an electrolyte. as the compound which raises internal pressure -- Li_2CO_3 , LiHCO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 , and MgCO_3 etc. -- a carbonate etc. is raised. A metal and an alloy with electrical conductivity can be used for a can or a lead plate. For example, metals or those alloys, such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, and aluminum, are used. A well-known approach (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cap, a can, a sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0063] Although not limited to especially the application of the nonaqueous rechargeable battery of this invention, when it carries in electronic equipment, for example, A color notebook computer, monochrome notebook computer, a subnote PC pen input personal computer, A pocket (palm top) personal computer, a note type word processor, a pocket word processor, an Electronic Book player, a cellular phone, and a cordless phone -- a cordless handset and a pager -- A handy terminal, pocket facsimile, a pocket copy, a pocket printer, A headphone stereo, a video movie, a liquid crystal television, a handy cleaner, Portable CD, a mini disc, an electric shaver, an electronic translating machine, a land mobile radiotelephone, a transceiver, a power tool, an electronic notebook, a calculator, memory card, a tape recorder, radio, a backup power supply, memory card, etc. are mentioned. In addition, as a noncommercial use, an automobile, an electric car, a motor, a luminaire, a toy, a game device, a load conditioner, an iron, a clock, a stroboscope, a camera, medical equipment (a pace maker, hearing aid, and a shoulder are also **** etc.), etc. are mentioned. Furthermore, it can use as the various objects for munitions, and an object for space. Moreover, it is also combinable with other rechargeable batteries and solar batteries, or a primary cell.

[0064] Although it is desirable to put the desirable thing of the above-mentioned chemistry ingredient or a cell component part together as for the desirable combination of this invention, both acetylene black is also included as an electric conduction agent especially as positive active material including Li_xCoO_2 and $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (it is $0 \leq x \leq 1$ here). The positive-electrode charge collector is carrying out configurations, such as the network and sheet which are made from stainless steel or aluminum, a foil, and a lath. It is desirable to use at least one sort of compounds containing a lithium metal, a lithium alloy (Li-aluminum), a carbonaceous compound, an oxide (LiCoVO_4 , SnO_2 , SnO , SiO and GeO_2 , GeO , SnSiO_3 , and $\text{SnSi}_{0.3}\text{aluminum } 0.1\text{B}_0.2\text{P}_0.3\text{O}_{3.2}$), a sulfide (TiS_2 , SnS_2 , SnS , GeS_2 , GeS), etc. as a negative-electrode ingredient. The negative-electrode charge collector is carrying out configurations, such as the network and sheet which are made from stainless steel or copper, a foil, and a lath. In the mixture used with positive active material or a negative-electrode ingredient, carbon materials, such as acetylene black and a graphite, may be mixed as an electronic conduction agent. a binder is independent in elastomers, such as a polymer containing fluorine-containing thermoplasticity compounds, such as polyvinylidene fluoride and poly fluoro ethylene, and an acrylic acid, styrene butadiene rubber, and ethylene-propylene terpolymer, -- or it can mix and use. moreover -- as the electrolytic solution -- ethylene carbonate -- further -- as the combination of ester compounds, such as annular [, such as diethyl carbonate and dimethyl cull BONETO,], un-annular carbonate, or ethyl acetate, and a supporting electrolyte -- LiPF_6 -- containing -- further -- LiBF_4 and LiCF_3SO_3 etc. -- it is desirable to mix and use lithium salt. Furthermore, independent or those combination of polypropylene or polyethylene are desirable as a separator. Any of a cylinder, flatness, and a square shape are sufficient as the gestalt of a cell. It is desirable to equip a cell with a means (an example, an internal pressure open sand mold relief valve, a current cutoff mold relief valve, separator that raises resistance at an elevated temperature) by which insurance is securable also for malfunction.

[0065]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

After the example 1 negative-electrode active material introduced oxygen bridge formation into this 20% of the weight from 10 using the petroleum pitch, it was calcinated at 1000 degrees C in inert gas. the place which measured the true specific gravity of this active material in the pycnometer -- 1.54 g/cm³ it was . The jet mill ground this active material in mean particle diameter of 20 micrometers. this -- a negative-electrode active material -- carrying out -- as 90 % of the weight and a binder -- polyvinylidene fluoride resin (PVDF) -- 10 % of the weight -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was produced. next, this negative electrode -- the mixture was distributed in N-methyl pyrrolidone. the above-mentioned negative electrode -- the distributed object of a mixture was applied to both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers by the extrusion method, carried out compression molding with the calender press machine after desiccation, and the band-like negative electrode was produced. the mixture after molding -- 80 micrometers and width of face were set to 41mm, and, as for thickness, die length set both sides to 300mm.

[0066] LiCoO₂ of marketing to positive active material as a positive electrode 87% of the weight, the scale-like graphite was added 6% of the weight, 3% of the weight, the polytetrafluoroethylene water distribution object was added as a binder, CMC was further, added for acetylene black 1% of the weight as 3 % of the weight and a dispersant, and the sample C-1 which applied to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers the slurry which kneaded water as a medium and was obtained by the same approach as the above-mentioned negative electrode was created. Then, the sample C-2 which applied similarly to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers the slurry which adds a sodium hydrogencarbonate to the same slurry as the above 1% of the weight, and is obtained was created. Next, it changed into the sodium hydrogencarbonate used with the sample C-2, various kinds of salts shown with a table 1 were added, and the sample was created similarly.

[0067] the above-mentioned positive electrode and a negative electrode -- the separator of polyethylene nature -- between -- inserting -- as winding and the electrolytic solution -- ethylene carbonate and diethylene carbonate -- the ratio of 2:8 -- mixing -- a supporting electrolyte -- LiPF₆ one-mol % -- the cell of a cylinder mold was created using what was contained. It prepared each cell ten [at a time], and the charge-and-discharge cycle of 1300mA:4.10 V or 2 hours which carries out CC-valve flow coefficient charge, and discharges to 2.8V by 1300mA constant current was repeated. The discharge capacity of the 250 cycle eye to the discharge capacity (henceforth initial capacity) of 10 cycle eye was calculated by the percentage. A result is shown in a table 1.

[0068]

[A table 1]

☒ ID=000002

[0069] Cycle engine performance with the sufficient cell which used C-1 without salts is not obtained, but it turns out that the cell which used salts to this shows the good engine performance so that clearly from a table 1.

[0070] Example 2 lithium carbonate and cobalt carbonate are mixed so that it may become $\text{Li}:\text{O} = 1:1.1$, 900 degrees C is calcinated in air for 5 hours, and it is LiCoO_2 . The active material D-1 which the lithium carbonate mixed was produced. In this active material, a lithium carbonate is LiCoO_2 . It received and was mixing 2% of the weight. C-2 [next,] of an example 1 -- setting -- a lithium carbonate -- LiCoO_2 it receives and becomes 2% of the weight -- as -- a positive electrode -- a mixture -- the sample D-2 added to inside was produced. It prepared each cell ten [at a time] like the example 1, and the cycle property was evaluated. Furthermore, the constant-current discharge capacity of 1500mA was measured with the capacity at the time of 300mA constant-current discharge (rate property).

Consequently, the cycle property of the cell which used the sample D-1 indicated the outstanding engine performance to be 94% to being 81% by the cell which used the sample D-2. although [furthermore,] the case of D-1 of a rate property is 79% -- receiving -- D-2 -- 89% and high current proper
***** -- things were understood.

[0071] The following composition was performed as an example 3 negative-electrode active material. 10.3g [of pyrophosphoric-acid tin], 6.7g [of tin protoxides], 1.7g [of boron oxide], 0.69g [of potassium carbonate], 0.4g [of magnesium oxides], and diacid-ized germanium 1.0g was blended dryly, it put into the crucible made from an alumina, and temperature up was carried out to 1000 degrees C by part for bottom 15-degree-C/of an argon ambient atmosphere. After calcinating at 1100 degrees C for 12 hours, the temperature was lowered even to the room temperature by part for 10-degree-C/, it took out from the firing furnace, and $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ was obtained. Coarse grinding of this compound was carried out, the jet mill ground further, and powder with a mean particle diameter of 7.0 micrometers was obtained (compound 1-1). This is an object which has the broadcloth peak which has top-most vertices near 28 degree with 2theta value in the X-ray diffraction method which used CuK alpha rays, and the crystalline diffraction line was not looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value. the above-mentioned compound -- a negative-electrode active material -- carrying out -- 83 % of the weight and a scale-like graphite -- 9 % of the weight and acetylene black -- as 3 % of the weight and a binder -- polyvinylidene fluoride resin (PVDF) -- 4 % of the weight -- mixing -- a negative electrode -- the mixture was produced. next, this negative electrode -- water was kneaded for the mixture as a medium with 1 % of the weight of carboxymethyl celluloses, and the slurry was produced. the above-mentioned negative electrode -- the distributed object of a mixture was applied to both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers by the extrusion method, carried out compression molding with the calender press machine after desiccation, and the band-like negative electrode was produced. the mixture after molding -- 36 micrometers and width of face were set to 55mm, and, as for membranous thickness, die length set both sides to 510mm.

[0072] LiCoO_2 of marketing to positive active material as a positive electrode 94% of the weight, 2-ethylhexyl acrylate, acrylonitrile, and an acrylic acid mixed the copolymer of 8:1:0.5 for acetylene black 2% of the weight as a binder 3% of the weight, like the negative electrode, with 1.5 % of the weight of carboxymethyl SERUSU, water was kneaded as a medium and the slurry was produced. The sample E-1 which applied the above-mentioned slurry to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers by the same approach as the above-mentioned negative electrode was created. Then, as a sodium hydrogencarbonate shown to the same slurry as the above in a table 2, the slurry to which the addition was changed was produced, and it applied to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers similarly.

[0073] The winding cell was created for the positive electrode created above like the example 1, and the cycle property was evaluated similarly. A result is shown in a table 2.

[0074]

[A table 2]

表 2

No.	シートNo.	NaHCO ₃ 重量%	250C ₇ 後の 容量残存率(%)	合剤の はがれ
1	E-1	0.015	81	○
2	E-2	0.04	85	○
3	E-3	0.9	91	○
4	E-4	2.5	92	○
5	E-5	7.0	93	○
6	E-6	11.5	85	△

○ はがれなし

△ 一部はがれ有

[0075] As shown in a table 2, when an addition was 0.02 or less % of the weight, sufficient cycle improvement effect did not show up. On the other hand, in 10% of the weight or more of the amount, some was worse than the time of cycle nature being the proper range, and it became clear that exfoliation of a mixture was partly observed at the time of winding. Therefore, this invention understands that the range of a publication is desirable for an addition.

[0076] As the electrolytic solution of the cell which used the thin film layer containing two for the electrolytic solution in E-3 created in the example 4 example 3, ethylene carbonate / diethylene carbonate / dimethyl carbonate is mixed by 2:4:4, and they are LiPF₆ / LiBF₄ as a supporting electrolyte. It was used at a rate of 95:5. Consequently, compared with the time of the electrolytic solution used in the example 3, the result with the quite as good capacity survival rate after 200 cycles as 98% or more was obtained.

[Translation done.]